УДК 621.314

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ СТРУКТУРНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МАРТЕНСИТНОГО ТИПА

Е.Е. Слядников

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск
Томский научный центр СО РАН
E-mail: opi@hq.tsc.ru

*Теоретически изучена термодинамика структурного превращения мартенситного типа, вызванного как изменением температуры, так и внешней механической силы. Выявлены физические причины и условия образования предпереходного состояния. Получены зависимости параметра порядка от температуры.*

## 1. Введение

В большинстве кристаллов, испытывающих структурный переход мартенситного типа, в окрестности температуры превращения экспериментально наблюдается предпереходное состояние [1–4]. К таким материалам в первую очередь относятся переходные металлы, высокотемпературные сверхпроводящие соединения A15, C15, типа $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, сплавы на основе B2 интерметаллидов титана и никеля, цветные сплавы с ОЦК решеткой, сплавы с исходной ГЦК решеткой, где предпереходные аномалии ярко выражены. Температурный интервал предпереходного состояния зависит от вида сплава, его состава и термообработки и может составлять от нескольких градусов до сотни градусов [1–4]. Наблюдаемая структурная неустойчивость и внутрифазовые превращения [5, 6] сопровождаются размягчением кристаллической решетки и проявляются в аномальном изменении ряда физических свойств.

Например, в аустените сплавов Fe–Pt и Fe–Pd обнаружено существенное размягчение модулей упругости и частот, поперечно поляризованных фононов [1], что свидетельствует о формировании областей ближнего порядка смещений атомов в окрестности структурного перехода. На поликристаллах $V_2Zr$, $V_2Hf$, $V_2Ta$ были измерены температурные зависимости скорости звуковых волн и обнаружены размягчение модулей упругости и характерные для почти всех превращений мартенситного типа аномалии скорости звука вблизи $M_S(A_S)$ [1–4]. При небольших стимулирующих превращение механических нагрузках в структурнонеустойчивых кристаллах наблюдается увеличение температуры мартенситного превращения и генерация структурных дефектов [1–4].

Другим ярким примером структурнонеустойчивых систем является поверхность кристалла. При воздействии на материал внешних полей (изменения температуры, механической силы и т.д.) на его поверхности происходят структурные превращения. Это снижает сдвиговую устойчивость поверхностного слоя и создает возможность его квазивязкого течения по механизму структурного превращения мартенситного типа [7].

Согласно экспериментальной диаграмме напряжение – деформация поведение нагруженного кристалла последовательно проходит стадии линейной упругой деформации, нелинейной упругой деформации, а затем неупругой деформации и так далее [8]. Стадия нелинейной упругой деформации характеризуется различными аномальными эффектами, например увеличением скорости звука, наблюдаемым экспериментально как в структурнонеустойчивых [9], так и в структурноустойчивых кристаллах (меди, алюминии) [10].

Есть основания полагать [11], что структурная перестройка решетки при мартенситном превращении не отличается существенным образом от хорошо изученных фазовых переходов в сегнетоэлектриках или ферромагнетиках. На мезоскопическом и макроскопическом уровнях мартенситные и ориентационные переходы обнаруживают ряд общих черт: предпереходные явления выше критической температуры перехода, мезоскопические (доменные, двойниковые, мартенситные) структуры и их перестройка при изменении температуры или приложенных к кристаллу механических, электрических, магнитных полей [11].

Приведенные экспериментальные данные позволяют предположить, что структурнонеустойчивую кристаллическую систему (кристалл, поверхность кристалла), в которой в ходе изменения внешнего воздействия протекают структурные превращения мартенситного типа, необходимо рассматривать как открытую, неравновесную систему. Физика этих структурных превращений связывается с понятием предпереходного состояния в кристаллах как суперпозиции нескольких структур с появлением в пространстве междоузлий новых разрешенных структурных состояний [1, 2, 12]. Причем, для теоретического описания предпереходного состояния необходимо одновременно учитывать как конфигурационную, так и механическую (фононную) неустойчивость кристалла [12]. Можно также констатировать, что микроскопическая теория структурных фазовых переходов мартенситного типа еще далека от своего завершения [1, 11].

Поэтому для описания превращения мартенситного типа и предпереходного состояния разработана микроскопическая модель [12–14], в которой решетка структурнонеустойчивого кристалла рассматривается как двухуровневая квантовая система (система псевдоспинов). Перевести структурнонеустойчивый кристалл в предпереходное состояние

можно при помощи различных внешних воздействий. Теоретическому изучению структурного превращения мартенситного типа и предпереходного состояния, вызванного как изменением температуры, так и внешней механической силы, посвящается данная работа.

### 2. Гамильтониан системы псевдоспинов в приближении молекулярного поля

Если к структурнонеустойчивому кристаллу приложена внешняя механическая сила, то подсистема его конфигурационных смещений может быть описана как квантовая система псевдоспинов в сопряженном параметру порядка поле $\hbar\vec{\Omega}=(\hbar\Omega_t,0,\hbar\Omega_a)$, связанном с возникновением тензора упругих деформаций (напряжений) [12–14] следующим выражением:

$$\hbar\Omega_i^z = \sum_j B^z(\vec{r}_i,\vec{r}_j)a_\beta \varepsilon_i^{z\beta} = B^z a_\beta \varepsilon_i^{z\beta},$$
$$\hbar\Omega_i^x = \sum_j B^x(\vec{r}_i,\vec{r}_j)a_\beta \varepsilon_i^{x\beta} = B^x a_\beta \varepsilon_i^{x\beta}, \qquad (1)$$
$$B^{z,x} = \sum_j B^{z,x}(\vec{r}_i,\vec{r}_j).$$

Из (1) видно, что сопряженное параметру порядка поле $\hbar\vec{\Omega}$ не является самостоятельным полем (например, как магнитное поле для магнитных моментов), а возникает из-за наличия стрикционной связи между псевдоспинами и компонентами тензора упругих деформаций (напряжений).

Гамильтониан такой системы псевдоспинов имеет вид

$$H = \sum_i \{[\hbar\omega_0 + \hbar\Omega_t]S_i^x + [\hbar\Delta + \hbar\Omega_a]S_i^z\},$$
$$\Delta = -(1/2)\sum_j J_{ij}S_j^z - (1/3)\sum_{j,m} I_{ijm}S_j^z S_m^z - \qquad (2)$$
$$-(1/4)\sum_{j,m,n} K_{ijmn}S_j^z S_m^z S_n^z.$$

Здесь $S_i^x,S_i^y,S_i^z$ – матрицы Паули для спина ½, $\hbar\omega_0$ – расщепление энергий четного и нечетного состояний атома, $\hbar\Delta$ – асимметрия двухямного потенциала атома, $\hbar\Omega_t$ – $x$-компонента сопряженного поля, положительное значение которой стимулирует квантовое туннелирование атома, $\hbar\Omega_a$ – $z$-компонента сопряженного поля, положительное значение которой уменьшает асимметрию двухямного потенциала. $\hbar J_{ij}$ – константа двухчастичного взаимодействия псевдоспинов, $\hbar I_{ljm}$ – константа трехчастичного взаимодействия псевдоспинов, $\hbar K_{ljmn}$ – константа четырехчастичного взаимодействия псевдоспинов. Гамильтониан взаимодействия псевдоспинов записан в таком виде, поскольку в кристалле в окрестности температуры перехода $T_c$ происходит структурное превращение из исходной структуры в конечную структуру, обусловленное изменением характера взаимодействия псевдоспинов в окрестности температуры превращения. Суммирование по $i, j, m$ идет по всем атомам решетки.

Исследование структурных переходов, описываемых гамильтонианом (2) является достаточно сложным, поэтому при рассмотрении статических и динамических свойств превращений мартенситного типа разумно использовать метод самосогласованного поля [15, 16], позволяющий проследить физику явлений и получить качественные результаты. В этом методе поле, действующее на данную частицу со стороны остальных, заменяется на среднее, определяемое из условия самосогласования. Поскольку структурный переход заключается в появлении среднего смещения $b_j(0{,}5-\langle S_j^z\rangle)$ из положения равновесия в левой яме в положение равновесия правой ямы двухямного потенциала, то для построения последовательных приближений метода самосогласованного поля удобно выделить в операторе псевдоспина $S_j^z=\langle S_j^z\rangle+(S_j^z-\langle S_j^z\rangle)$ среднее значение псевдоспина $\langle S_j^z\rangle$ и флуктуацию $S_j^z-\langle S_j^z\rangle$. Поскольку в нулевом приближении метода самосогласованного поля, называемом приближением молекулярного поля, флуктуациями пренебрегают [15, 16], то гамильтониан (2) заменяется на эффективный.

Для исследования термодинамических свойств системы псевдоспинов, описываемой гамильтонианом (2), воспользуемся стандартной методикой построения теории молекулярного поля [15, 16]. В приближение молекулярного поля матрица плотности системы многих частиц $\rho$ может быть представлена как произведение одночастичных матриц плотности $\rho_i$

$$\rho = \prod_i \rho_i.$$

Поскольку величина спина равна ½ (рассматривается двухуровневая система), то $\rho_i$ является матрицей второго порядка и может быть записана в виде

$$\rho_i = (1/Z_i)\exp(\beta\Lambda_i\vec{S}_i), \quad \beta^{-1} = k_B T. \qquad (3)$$

Одночастичная статсумма $Z_i$ определяется выражением

$$Z_i = Sp[\exp(\beta\vec{\Lambda}_i\vec{S}_i)] = \exp(\beta\Lambda_i/2) +$$
$$+\exp(-\beta\Lambda_i/2) = 2\mathrm{ch}(\beta\Lambda_i/2),$$
$$\Lambda_i = \left|\vec{\Lambda}_i\right| = [(\vec{\Lambda}_i^x)^2 + (\Lambda_i^y)^2 + (\Lambda_i^z)^2].$$

Здесь $\vec{S}_i=(S_i^x,S_i^y,S_i^z)$ – вектор, компонентами которого являются три матрицы Паули для спина ½, а $\vec{\Lambda}_i$ – вариационный параметр, определяемый путем минимизации свободной энергии $F$ системы псевдоспинов

$$F = U - TS = Sp[\rho H + k_B T\rho\ln\rho]. \qquad (4)$$

Потребовав выполнения условия $\delta F=0$, находим, что вектор $\vec{\Lambda}_i$ совпадает с молекулярным полем $\vec{h}_i$ и определяется выражением

$$\vec{\Lambda}_i = \vec{h}_i = -\partial\langle H\rangle/\partial\langle\vec{S}_i\rangle, \qquad (5)$$

где $\langle H\rangle$, $\langle\vec{S}_i\rangle$ – температурное среднее для гамильтониана (2) и псевдоспина. Из выражений (3–5) видно, что в приближении молекулярного поля гамильтониан (2) заменяется эффективным

$$H^M = (1/2)\sum_{i,j}\hbar J_{ij}\langle S_i^z\rangle\langle S_j^z\rangle - \sum_i \vec{h}_i\vec{S}_i = \sum_i[\partial\langle H\rangle/\partial\langle\vec{S}_i\rangle]\vec{S}_i. \quad (6)$$

Таким образом, молекулярное поле формирует в пространстве псевдоспина вектор $\vec{h}=(h_x,h_y,h_z)$, который взаимодействует с псевдоспиновыми переменными. В частности, для гамильтониана (2) находим

$$h_i = (-\hbar\omega_0 - \hbar\Omega_t, 0, -\hbar\Omega_a + \sum_j \hbar J_{ij}\langle S_j^z\rangle + \sum_{j,m}\hbar I_{ijm}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle + \sum_{j,m,n}\hbar K_{ijmn}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle\langle S_n^z\rangle).$$

Теперь среднее значение псевдоспина в $i$-ой элементарной ячейке определяется как

$$\langle\vec{S}_i\rangle = Sp[\vec{S}_i\exp-(\beta H_i^M)]/Sp[\exp-(\beta H_i^M)] = \partial(\ln Z_i)/\partial(\beta\vec{h}_i) = (1/2)(\vec{h}_i/h_i)\text{th}(\beta h_i/2),$$

$$h_i = \left|\vec{h}_i\right| = [(\hbar\omega_0 + \hbar\Omega_t)^2 + (-\hbar\Omega_a + \sum_j\hbar J_{ij}\langle S_j^z\rangle + \sum_{j,m}\hbar I_{ijm}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle + \sum_{j,m,n}\hbar K_{ijmn}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle\langle S_n^z\rangle)^2]^{1/2}.$$

Таким образом, покомпонентно получим:

$$\langle S_i^x\rangle = -(1/2)[(\hbar\omega_0 + \hbar\Omega_t)/h_i]\text{th}(\beta h_i/2), \quad (7)$$

$$\langle S_i^y\rangle = 0, \quad (8)$$

$$\langle S_i^z\rangle = (1/2)[(-\hbar\Omega_a + \sum_j\hbar J_{ij}\langle S_j^z\rangle + \sum_{j,m}\hbar I_{ijm}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle + \sum_{j,m,n}\hbar K_{ijmn}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle\langle S_n^z\rangle)/h_i]\text{th}(\beta h_i/2). \quad (9)$$

Выражение для свободной энергии системы псевдоспинов (4) на один атом в приближении молекулярного поля примет вид:

$$\Delta F = \langle S_i^z\rangle\{(1/2)\sum_j\hbar J_{ij}\langle S_j^z\rangle - kT\ln(2ch\{(2kT)^{-1}[(\hbar\omega_0 + \hbar\Omega_t)^2 + (-\hbar\Omega_a + \sum_j\hbar J_{ij}\langle S_j^z\rangle + \sum_{j,m}\hbar I_{ijm}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle + \sum_{j,m,n}\hbar K_{ijmn}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle\langle S_n^z\rangle)^2]^{1/2}\}). \quad (10)$$

### 3. Стационарные состояния системы псевдоспинов

Выражения (7–9) представляют собой систему $3N$ уравнений для средних значений компонент псевдоспинов. Однако решения этой системы будут устойчивы только в том случае, если они минимизируют свободную энергию (10).

Пусть внешняя механическая сила отсутствует, т.е. $\Omega_t=\Omega_a=0$. Тогда для компонент псевдоспина (7–9) мы имеем

$$\langle S_i^x\rangle = -(1/2)[\hbar\omega_0/h_i]\text{th}(\beta h_i/2), \quad \langle S_i^y\rangle = 0,$$

$$\langle S_i^z\rangle = (1/2)[(\sum_j\hbar J_{ij}\langle S_j^z\rangle + \sum_{j,m}\hbar I_{ijm}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle + \sum_{j,m,n}\hbar K_{ijmn}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle\langle S_n^z\rangle)/h_i]\text{th}(\beta h_i/2),$$

$$h_i = \left|\vec{h}_i\right| = [(\hbar\omega_0)^2 + (\sum_j\hbar J_{ij}\langle S_j^z\rangle + \sum_{j,m}\hbar I_{ijm}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle + \sum_{j,m,n}\hbar K_{ijmn}\langle S_j^z\rangle\langle S_m^z\rangle\langle S_n^z\rangle)^2]^{1/2}.$$

Далее будем считать, что структурное превращение исходная структура – конечная структура, связанное с «продольным» взаимодействием псевдоспинов вдоль оси $z$, описывается параметром порядка $S^z=\langle Z_i^z\rangle$. Тогда можно разложить выражение для изменения свободной энергии системы псевдоспинов (10) по степеням параметра порядка $S^z$ в окрестности температуры превращения

$$\Delta F = \alpha(S^z)^2/2 + \delta(S^z)^3/3 + \gamma(S^z)^4/4, \quad (11)$$

$$\alpha = \hbar J(T)[1-(J(T)/2\omega_0)\text{th}(\beta\hbar\omega_0/2)], \quad (12)$$

$$\delta = (1/6)\hbar I(T)[J(T)/\omega_0]\text{th}(\beta\hbar\omega_0/2), \quad (13)$$

$$\delta = (1/6)\hbar I(T)[J(T)/\omega_0]\text{th}(\beta\hbar\omega_0/2),$$

$$kT_0 = (\hbar\omega_0/2)\text{arcth}^{-1}(2\omega_0/J),$$

$$kT_0 = (\hbar\omega_0/2)\text{arcth}^{-1}(2\omega_0/J),$$

$$\lim_{\omega_0\to 0} kT_0 = (\hbar J/4),$$

где $J(T) = \sum_i J_{ij}$, $I(T) = \sum_{i,m} I_{ijm}$, $K = \sum_{j,m,n} K_{ijmn}$,

$$\beta = kT, \quad \alpha, \delta, \gamma$$

– коэффициенты, имеющие размерность энергии, причем коэффициенты $\alpha$, $\beta$ (12, 13) могут менять знаки при изменении температуры, а коэффициент $\gamma$ – положительный. Здесь $T_0 \approx \hbar J \approx 10^{-1} A_0 \leq 100$ K температура перехода беспорядок-порядок в системе псевдоспинов. Разложение свободной энергии (11) может описать факт, что при структурном превращении мартенситного типа (исходное упорядоченное состояние – конечное упорядоченное состояние), протекающем в окрестности температуры $T_c \approx 100$ K, экспериментально обнаружен интервал температур $T^+>T>T^-$, на котором кристалл находится в предпереходном состоянии, лишь при выполнении условий:

1) $T_0>T>T^-$, поскольку на интервалах температур $T<T_0$ коэффициент $\alpha<0$; $T^+>T>T^-$ коэффициент $\alpha>0$; $T<T^-$ коэффициент $\alpha<0$.
2) $\delta>0$ при $T>T_c$ и $\delta<0$ при $T<T_c$, причем $T^+>T_c>T^-$.

В окрестности структурного превращения мартенситного типа упругие модули смягчаются [1–4], поэтому разумно связать выполнение условий 1 и 2 с тем, что зависимость константы двухчастичного взаимодействии псевдоспинов от температуры имеет минимум в точке $T_c$, а константа трехчастичного взаимодействии псевдоспинов в точке $T_c$ меняет знак:

$$J(T) = J_0 T^{-1}|T - T_c| + J_1, \quad J_1 << J_0, \tag{14}$$

$$I(T) = I_0 T^{-1}(T - T_c), \tag{15}$$

что принципиально отличается от описания сегнетоэлектрического перехода [15, 16], где $J(T)=J_0=\text{const}$.

Учитывая (14, 15), в окрестности температуры превращения коэффициенты $\alpha$, $\beta$ примут вид:

$$\alpha = -(\hbar J_1 / T_c^2)(T - T_2)(T - T_1),$$

$$\delta = -(3\hbar I_0 J_1 / 2T_c\omega_0)(T - T_c)\text{th}(\hbar\omega_0 / 2kT_c),$$

$$T_2 = T_c[1 + (2\omega_0 / J_0) - (J_1 / J_0)],$$

$$T_1 = T_c[1 - (2\omega_0 / J_0) + (J_1 / J_0)] \text{ при } (\omega_0 / T_c) >> 1.$$

$$T_2 = T_c[1 + (4kT_c / \hbar J_0) - (J_1 / J_0)],$$

$$T_1 = T_c[1 - (4kT_c / \hbar J_0) + (J_1 / J_0)] \text{ при } (\omega_0 / T_c) << 1.$$

Соответственно уравнение самосогласования для параметра порядка $\partial\Delta F/\partial S^z=0$ в окрестности температуры превращения будет иметь вид:

$$\alpha S^z + \delta(S^z)^2 + \gamma(S^z)^3 = 0. \tag{16}$$

Решение уравнения самосогласования (16) имеет вид:

$$S^z = [-\delta \pm \sqrt{\delta^2 - 4\alpha\gamma}]/2\gamma \text{ при } \delta^2 \geq |4\alpha\gamma|, \tag{17}$$

$$S^z = 0 \text{ при } \delta^2 \leq |4\alpha\gamma|. \tag{18}$$

Из выражений (17–18) видно, что существует интервал температур $T^+>T_c>T^-$, на котором кристаллическая решетка может находиться в предпереходном состоянии с $S^z=0$. Под предпереходным состоянием структурнонеустойчивого кристалла понимается такое термодинамическое состояние кристалла, в котором вследствие эффектов квантового туннелирования и теплового перескока, вызванных изменением температуры, двухямный потенциал атома стал симметричным. Атом полностью делокализован в этом потенциале, то есть вероятность обнаружить атом в узле исходной и конечной структуры одинакова.

Температуру перехода из исходной структуры в предпереходное состояние кристалла $T^+$ и температуру перехода из предпереходного состояния в конечную структуру $T^-$ можно определить из условия равенства свободной энергий псевдоспинов в исходной (конечной) структуре и свободной энергии псевдоспинов в предпереходном состоянии, которое имеет вид:

$$(1/9)\delta^2 - (1/2)\alpha\gamma = 0. \tag{19}$$

Проведем расчет интервала температур $T^+>T_c>T^-$, на котором существует предпереходное состояние. Из (19) получим

$$T^{\pm} = [2(1+\lambda)]^{-1}\{T_2 + T_1 + 2\beta T_c \pm \sqrt{D}\}, \tag{20}$$

$$D = (T_2 + T_1 + 2\beta T_c)^2 - 4(1+\beta)(T_2 T_1 + \beta T_c^2),$$

$$\beta = (2\delta_0^2 / 9\alpha_0\gamma), \quad \alpha = -\alpha_0 T_c^{-2}(T - T_2)(T - T_1),$$

$$\delta = -\delta_0 T_c^{-1}(T - T_c).$$

Решая уравнение (19) относительно верхней границы устойчивости $T^+$, получим

$$T^+ = T_2 - \beta(1+\beta)^{-1}(T_2 - T_c)^2(T_2 - T_1)^{-1}. \tag{21}$$

Параметр $\beta$ определяет род структурного превращения. Например, для превращения первого рода $\beta\approx(2/9)<<1$, а для превращения близкого ко второму роду, что характерно для многих структурных переходов мартенситного типа [1–4], можно считать $\beta\to+0$ и, следовательно $\delta_0\to+0$, а $\delta=-\delta_0 T_c^{-1}(T-T_c)\to\mp0$ и

$$T^+ = T_2, \quad T^- = T_1, \tag{22}$$

$$S^z = 0 \quad \text{для} \quad \alpha \geq 0, \tag{23}$$

$$S^z = \pm\sqrt{-\alpha/\gamma} \quad \text{для} \quad \alpha \leq 0. \tag{24}$$

Параметр порядка на верхней границе устойчивости $T^+$ равен

$$S^z(T^+) = -[2\delta(T^+)/3\gamma] = (2\delta_0/3\gamma)T_c^{-1}(T^+ - T_c)$$
$$\text{для} \quad \beta \approx (2/9), \tag{25}$$

$$S^z(T^+) = +0 \quad \text{для} \quad \beta \to +0, \tag{26}$$

$$\gamma \approx \hbar J_1^4 / \omega_0^3, \quad \delta_0 = (3\hbar I_0 J_1 / 2\omega_0)\text{th}(\hbar\omega_0 / 2kT_c).$$

Решая уравнение (19) относительно нижней границы устойчивости $T^-$, получим

$$T^- = T_1 + \beta(1+\beta)^{-1}(T_c - T_1)^2(T_2 - T_1)^{-1}. \tag{27}$$

Параметр порядка на нижней границе устойчивости $T^-$ равен

$$S^z(T^-) = -[2\delta(T^-)/3\gamma] = (2\delta_0/3\gamma)T_c^{-1}(T^- - T_c)$$
$$\text{для} \quad \beta \approx (2/9), \tag{28}$$

$$S^z(T^-) = -0 \quad \text{для} \quad \beta \to +0. \tag{29}$$

Из (20–29) видно, что $T_2>T^+>T_c>T^->T_1$. Зависимость параметра порядка, рисунок *а*, и свободной энергии псевдоспинов от температуры при переходе первого рода имеют вид:

$$S_z^+(T) = -[\delta(T)/\gamma] = (\delta_0/\gamma)T_c^{-1}(T - T_c)$$
$$\text{при} \quad T > T^+, \tag{30}$$

$$S_z^0(T) = 0 \quad \text{при} \quad T^+ > T > T^-,$$

$$S_z^-(T) = -[\delta(T)/\gamma] = (\delta_0/\gamma)T_c^{-1}(T - T_c) \text{ при } T < T^-, \tag{31}$$

$$\Delta F = (\alpha/2)(\delta^2(T)/\gamma^2) - (1/12)(\delta^4(T)/\gamma^3)$$
$$\text{при} \quad T < T^-, \quad T > T^+, \tag{32}$$

$$\Delta F = 0 \quad \text{при} \quad T^+ > T > T^-.$$

Зависимость параметра порядка, рисунок *б*, и свободной энергии псевдоспинов от температуры при переходе второго рода имеют вид:

$$S_z^+(T) = (-\alpha(T)/\gamma)^{1/2} =$$
$$= [\alpha_0 T_c^{-1}(T^+ - T^-)/\gamma]^{1/2}[T_c^{-1}(T - T^+)]^{1/2}$$
$$\text{при} \quad T > T^+ = T_2, \tag{33}$$
$$S_z^0(T) = 0 \quad \text{при} \quad T^+ > T > T^-,$$
$$S_z^-(T) = (-\alpha(T)/\gamma)^{1/2} =$$
$$= -[\alpha_0 T_c^{-1}(T^+ - T^-)/\gamma]^{1/2}[T_c^{-1}(T^- - T)]^{1/2}$$
$$\text{при} \quad T < T^- = T_1, \tag{34}$$
$$\Delta F = -(1/4)(\alpha^2/\gamma) =$$
$$= -(1/4)(\alpha_0^2/\gamma)T_c^{-4}(T - T^+)^2(T - T^-)^2$$
$$\text{при} \quad T < T^-, \quad T > T^+, \tag{35}$$
$$\Delta F = 0 \quad \text{при} \quad T^+ > T > T^-.$$

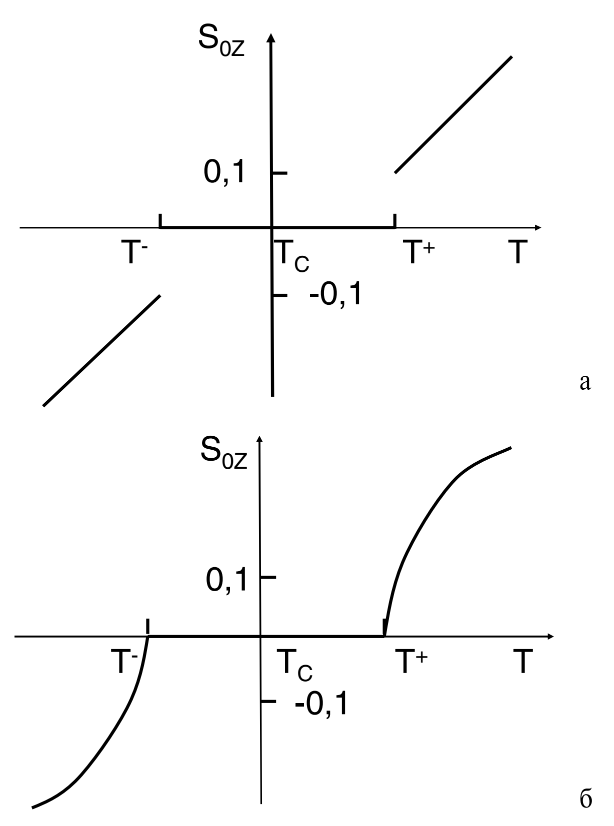



***Рисунок.*** *Температурная зависимость параметра порядка при переходе: а) первого; б) второго рода*

Из ур. (30–32) следует, что в настоящей теории индекс, описывающий критическое поведение при переходе первого рода, имеет значение 1 для параметра порядка, а при переходе второго рода – 1/2, ур. (33–35). Из рисунка видно, что при переходе первого рода параметр порядка системы псевдоспинов не обращается в нуль на границах устойчивости и испытывает скачек, а при переходе второго рода этот параметр меняется непрерывно и обращается в нуль на границах устойчивости.

**5. Обсуждение результатов**

Полученные в данной работе результаты позволяют сделать вывод, что за структурную неустойчивость кристаллической решетки ответственна подсистема конфигурационных смещений атомов (псевдоспинов). Система псевдоспинов испытывает переход в предпереходное состояние, с одной стороны, при изменении температуры в окрестности температуры мартенситного превращения $T_c$, а с другой стороны, при изменении внешней силы в окрестности критического значения $\sigma_c$.

Условием возникновения предпереходного состояния является внешнее воздействие (изменение температуры, механическая сила), которое существенно уменьшает площадь горба, разделяющего минимумы двухямного потенциала атома. Это приводит к возникновению эффектов квантового туннелирования (при низких температурах), теплового перескока атома (при высоких температурах) и уменьшению асимметрии двухямного потенциала, что открывает возможность переходов из узлов исходной решетки в узлы конечной решетки (конфигурационных смещений) и возникновения предпереходного состояния. Под предпереходным состоянием кристалла понимается такое слабоустойчивое состояние кристалла, в котором атом решетки, вследствие эффектов квантового туннелирования (при низких температурах) и теплового перескока (при высоких температурах), полностью делокализован в симметричном двухямном потенциале, то есть когда вероятность обнаружить атом в узле исходной и конечной структуры одинакова. Таким образом, по мере увеличения внешнего воздействия ангармонические эффекты нарастают, а конфигурационные смещения атомов из узлов решетки увеличиваются и начинают взаимодействовать между собой. В результате такого взаимодействия в окрестности структурного перехода возникает ближний порядок смещений (статические смещения) атомов, происходит потеря устойчивости решетки в определенных кристаллографических направлениях, протекает структурное превращение.

Физической причиной возникновения предпереходного состояния является наличие минимума в точке $T_c$ у зависимости константы двухчастичного взаимодействия псевдоспинов от температуры, что приводит к существенному ослаблению двухчастичного взаимодействия псевдоспинов (корреляции конфигурационных смещений) в некоторой окрестности температуры превращения. Вследствие ослабления двухчастичного взаимодействия псевдоспинов квантовые и тепловые перескоки между ямами двухямного потенциала разрушают порядок исходного (конечного) состояния кристалла, возникает предпереходное состояние.

Поскольку предпереходное состояние экспериментально наблюдается при лабораторной темпе-

ратуре, сравним частоту квантового туннелирования атома и частоту теплового перескока атома при лабораторной температуре $T_n\approx100$ K. В этом случае средняя тепловая энергия атома равна $k_BT_n\approx0{,}01$ эВ и, следовательно, частота теплового перескока равна $\omega_n=k_BT_n/\hbar\approx10^{13}$ с$^{-1}$. Для величины горба двухямного потенциала $V_2=k_BT_n=0{,}01$ эВ и расстояния между узлами высокотемпературной и низкотемпературной решетки $a=10^{-9}$ см частота квантового туннелирования атома $\omega_0>10^{13}$ с$^{-1}$. Следовательно, для структурнонеустойчивого кристалла от абсолютного нуля температур до температуры $T_n\approx100$ K механизм квантового туннелирования атома более существенен, чем механизм теплового перескока. Поэтому при описании мартенситных превращений необходимо учитывать квантовые конфигурационные степени свободы решетки.

Можно сделать вывод, что наблюдаемое экспериментально структурное превращение мартенситного типа представляет собой структурный переход, который можно описывать как два, последовательно протекающих структурных превращения исходная структура – предпереходное состояние и предпереходное состояние – конечная структура. Для превращения близкого ко второму роду, что характерно для многих структурных переходов мартенситного типа, эти два последовательных превращения можно считать непрерывными. При переходе второго рода параметр порядка меняется непрерывно и обращается в нуль на границах устойчивости. Индекс, описывающий критическое поведение, имеет значение 1/2 для параметра порядка. При переходе первого рода параметр порядка меняется скачком и не обращается в нуль на границах устойчивости. Индекс, описывающий критическое поведение, имеет значение 1 для параметра порядка.

Разумно предположить, что при низких температурах эффект квантового туннелирования атомов является причиной когерентного поведения кристалла при наблюдаемом экспериментально превращении исходная структура – предпереходное состояние – конечная структура, инициируемым как изменением температуры, так и нагрузкой [1–4]. Вызванная квантовым туннелированием существенная делокализация волновой функции атома позволяет рассматривать предпереходное состояние в кристалле, как «суперпозицию» исходной и конечной структур.

*Работа поддержана РФФИ, проект № 06-02-16003-а.*

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 367 с.
2. Панин В.Е., Лихачев В.А., Гриняев Ю.В. Структурные уровни деформации твердых тел. – Новосибирск: Наука, 1985. – 229 с.
3. Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений. – М.: Наука, 1977. – 383 с.
4. Беломестных В.Н., Похолков Ю.П., Ульянов В.Л., Хасанов О.Л. Упругие и акустические свойства ионных, керамических диэлектриков и высокотемпературных сверхпроводников. – Томск: STT, 2001. – 226 с.
5. Кондратьев В.В., Пушин В.Г. Предпереходные состояния в металлах, их сплавах и соединениях // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т. 60. – № 4. – С. 629–650.
6. Тяпкин Ю.Д., Лясоцкий И.В. Внутрифазовые превращения // Итоги науки и техники. Сер. Металловедение и термическая обработка. – 1981. – Т. 15. – С. 47–110.
7. Панин В.Е. Физическая мезомеханика поверхностных слоев твердых тел // Физическая мезомеханика. – 1999. – Т. 2. – № 6. – С. 5–23.
8. Ландау Л.Д. Теория упругости – М.: Наука, 1987. – 248 с.
9. Зуев Л.Б., Семухин Б.С. Акустические свойства металлов и сплавов при деформации // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 5. – С. 62–68.
10. Труэлл Р., Эльбаум Ч., Чик Б. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – М.: Мир, 1972. – 307 с.
11. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171. – № 2. – С. 187–212.
12. Слядников Е.Е. Предпереходное состояние и структурный переход в деформированном кристалле // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – № 6. – С. 1065–1071.
13. Слядников Е.Е. Основное состояние в структурнонеустойчивом кристалле // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 5. – С. 14–18.
14. Слядников Е.Е. Гамильтониан структурнонеустойчивого кристалла // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 6. – С. 13–17.
15. Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. – М.: Мир, 1975. – 270 с.
16. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков – М.: Наука, 1973. – 327 с.